

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP98/03946

03.09.98

09/508252

#509/10/00
REC'D 27 OCT 1998
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1997年 9月 8日

出願番号
Application Number:

平成 9年特許願第243138号

出願人
Applicant(s):

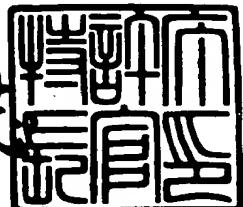
ダイキン工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年10月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平10-3080331

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-10274

【提出日】 平成 9年 9月 8日

【あて先】 特許庁長官 荒井 寿光 殿

【国際特許分類】 C08J 3/12

【発明の名称】 低帶電性ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 浅野 道男

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山21番地 ダイキン工業株
式会社鹿島工場内

【氏名】 二木 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 辻 雅之

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004642

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 低帶電性ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 実質的に乾燥時に帯電防止能を有する極性基含有有機化合物をポリテトラフルオロエチレン粒状粉末と接触させたのち、該粒状粉末に極性基含有有機化合物を残留させたまま乾燥する低帶電性ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法。

【請求項 2】 実質的に乾燥時に帯電防止能を有する極性基含有有機化合物を水溶液の状態でポリテトラフルオロエチレン粒状粉末と接触させたのち、洗浄することなく該粒状粉末を乾燥する請求項 1 記載の製法。

【請求項 3】 ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末がフィラーを含まない請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の製法。

【請求項 4】 ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末が電気絶縁性フィラーを含む請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の製法。

【請求項 5】 極性基含有有機化合物が界面活性剤である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製法。

【請求項 6】 界面活性剤がアニオン性、カチオン性または非イオン性界面活性剤である請求項 5 記載の製法。

【請求項 7】 水溶液の状態で界面活性剤を使用する請求項 5 ~ 6 のいずれかに記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、帯電性の低下したポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒状粉末の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

PTFE、特に懸濁重合法でえられたPTFEは一旦平均粒径約100μm以下に粉碎されたのち、乾式造粒法、乳化分散造粒法、水中造粒法、湿潤造粒法な

ど各種の造粒法により造粒され、要すれば整粒し平均粒径約100~600μmの粒状粉末とされる。この粒状粉末は整粒したのち粉体成形用などの成形用粉末として使用される。

【0003】

しかし、PTFEは電気的に絶縁性であるため乾燥状態で帯電しやすく、粉末流動性を損なうほか、輸送管や成形用金型に付着してしまう。一旦付着してしまうと別種の製品への切り替えのためには繁雑な洗浄作業が必要になり、特にPTFEを配管輸送しているばあいは切り替えは不可能である。

【0004】

そこで、造粒後に無機酸や無機塩などのイオン解離性の物質（電解質）の水溶液で処理し、造粒された粒状粉末の静電気を電気的に中和することが提案されている（特公昭53-13230号公報）。しかし、この方法では帯電したPTFE粒状粉末を一旦は中和できるが、電解質であるため乾燥後の粉体輸送時や成形時の摩擦による再度の帯電には効果がない。

【0005】

本発明者らは、界面活性剤の共存下で造粒したPTFE粒状粉末が意外にも帯電性が低いことに気付いた。さらに検討を重ねたところ、界面活性剤の極性基が帯電防止機能をもち、しかも実質的に乾燥時にも帯電防止能を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、実質的に乾燥時にも帯電防止能を維持できる低帯電性PTFE粒状粉末の製法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、実質的に乾燥時に帯電防止能を有する極性基含有有機化合物をPTFE粒状粉末と接触させたのち、該粒状粉末に極性基含有有機化合物を残留させたまま乾燥する低帯電性PTFE粒状粉末の製法に関する。

【0008】

この方法は、該極性基含有有機化合物を水溶液の状態で P T F E 粒状粉末と接触させたのち、洗浄することなく該粒状粉末を乾燥するのが好ましい。

【0009】

対象とする P T F E 粒状粉末は、フィラーを含まないか、含んでいてもフィラーが電気絶縁性フィラーであるときに、特に効果を発揮できる。

【0010】

実質的に乾燥時に帯電防止能を有する極性基含有有機化合物としては、界面活性剤、特にアニオン性、カチオン性または非イオン性界面活性剤であるのが好ましい。また界面活性剤を水溶液の状態で使用するばあい、濃度を 1~30, 000 mg/リットル、特に 25~10, 000 mg/リットルとするのが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の製法に使用できる P T F E 粒状粉末としては、造粒法に限定されず、各種の造粒法で造粒してえられた P T F E 粒状粉末があげられる（特公昭44-22619号、特公昭44-22620号、特公昭60-21694号、特開平3-259925号、特開平9-52955号、WO97/15611号およびWO97/11111号各公報）。また、特に帯電性が問題となるフィラーを含まない P T F E 粒状粉末のほか、電気絶縁性フィラー入り P T F E 粒状粉末に本発明の製法は有効である。ただ、界面活性剤を造粒時に使用する造粒法、たとえば乳化分散造粒法でえられた P T F E 粒状粉末または導電性フィラー入りの P T F E については、帯電防止能を有する極性基含有有機化合物（以下、単に「帯電防止性化合物」ということもある）の量を減少させてもよい。

【0012】

特開平3-255133号公報に疎水性フィラー入り P T F E 粒状粉末の表面に付着しているフィラーを界面活性剤水溶液で攪拌洗浄して除去する方法が開示されている。しかし、この方法は表面のフィラーを界面活性剤水溶液で洗い流すことを目的としているため、処理後に界面活性剤を水洗して除去しているので、

帯電防止性は改善されていないものと思われる。もちろん、処理後の粒状粉末の帯電性の低下についてはもとより、電気的性質にも触れていない。

【0013】

本発明におけるPTFEとしてはテトラフルオロエチレンの単独重合体でもよいが、5%以下の共重合成分を含む変性PTFEであってもよい。粒状粉末は造粒後そのまま本発明における低帯電処理に供してもよく、整粒工程を経てから低帯電処理に供してもよい。また、一旦乾燥したのちであっても、水に濡れたままであってもよい。

【0014】

フィラー入りのPTFE粒状粉末は従来公知の方法で製造されたものが対象となる。しかし、前記のとおり帯電性が特に問題となる絶縁性のフィラーを含むばかりに本発明は有効である。電気絶縁性のフィラーとしては、たとえばガラス纖維や粉末、二硫化モリブデン粉末、フッ化雲母粉末などの無機フィラー；全芳香族ポリエステル樹脂粉末、ポリイミド粉末、ポリフェニレンサルファイド粉末、テトラフルオロエチレン-パフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体粉末などの有機フィラーなどがあげられる。導電性フィラーとしては、たとえば青銅粉末、金粉末、銀粉末、ステンレス鋼粉末などの金属粉末および纖維やコークス粉末、カーボン纖維などがあげられる。これらのうち、ガラス纖維などの疎水性フィラーは予めアミノシランなどの表面処理剤で疎水化処理をしておくのが好ましい。

【0015】

帯電防止性化合物としては、実質的に乾燥時に帯電防止能を有する極性基含有有機化合物であればよい。好ましい帯電防止性化合物としては界面活性剤、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタンなどがあげられ、これらのうちフッ素樹脂の物性への影響のない界面活性剤が好ましい。

【0016】

界面活性剤はアニオン性、カチオン性、非イオン性のいずれも使用できる。本発明では界面活性剤を粒状粉末に残留させることにより所望の効果がえられるため、フッ素樹脂に残留させやすい点からアニオン性と非イオン性界面活性剤が好

ましい。

【0017】

アニオン性界面活性剤としては、たとえば高級脂肪酸およびその塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルリン酸エステルなど既知のものが使用できるが、とくに好ましいアニオン性界面活性剤としては高級アルコール硫酸エステル塩、たとえばラウリル硫酸ナトリウム、あるいはフルオロアルキル基またはクロロフルオロアルキル基を有する含フッ素カルボン酸系または含フッ素スルホン酸系のアニオン性界面活性剤があげられ、代表的な化合物としては、式(V)：



または式(VI)：



(式中、Xは水素原子、フッ素原子または塩素原子、nは3～10の整数、mは0または1～4の整数、Aはカルボキシル基、スルホン酸基またはそれらのアルカリ金属もしくはアンモニウム残基を表わす)で示される化合物があげられる。

【0018】

これらのうち、成形物を加熱焼成したとき着色を生じにくい点から、疎水性基としてパーフルオロアルキル基またはパークロロフルオロアルキル基を含有するアニオン性界面活性剤が好ましい。

【0019】

アニオン性界面活性剤における極性基としてはスルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基などである。

【0020】

前記非イニオン性界面活性剤としては、たとえばポリオキシエチルアミンオキシド類、アルキルアミンオキシド類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、グリセリンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、炭素数3～4のポリ(オキシアルキレン)単位からなる疎水性セグメントとポリ(オ

キシエチレン) 単位からなる親水性セグメントを有するセグメント化ポリアルキレングリコール類、およびこれらの誘導体などがあげられる。

【0021】

より具体的には、ポリオキシエチルアミンオキシド類としては、ジメチルオキシエチルアミンオキシドなどがあげられる。

【0022】

アルキルアミンオキシド類としては、ジメチルラウリルアミンオキシド、ジメチルオレイルアミンオキシドなどがあげらる。

【0023】

ポリオキシエチレンアルキルエーテル類としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテルなどがあげられる。

【0024】

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどがあげられる。

【0025】

ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類としては、ポリオキシエチレンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンモノオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンモノステアリン酸エステルなどがあげられる。

【0026】

ソルビタン脂肪酸エステル類としては、ソルビタンモノラウリン酸エステル、ソルビタンモノパルミチン酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ソルビタンモノオレイン酸エステルなどがあげられる。

【0027】

ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類としては、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミチン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアリン酸エステルな

どがあげられる。

【0028】

グリセリンエステル類としては、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリルなどがあげられる。

【0029】

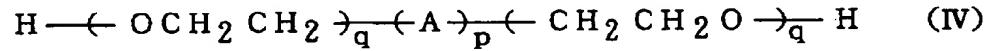
また、これらの誘導体としては、たとえばポリオキシエチレンアルキルフェニル-ホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩などがあげられる。

【0030】

疎水性セグメントと親水性セグメントを有するセグメント化ポリアルキレングリコール類としては、たとえば式(IV)：

【0031】

【化1】

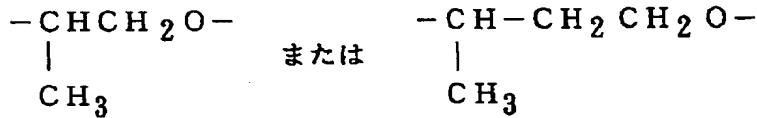


【0032】

(式中、Aは

【0033】

【化2】



【0034】

pは5～200の整数、qは2～400の整数である)で示されるものが好ましい。これらのうち、PETE樹脂に吸着されやすいという点からpは15～40、qは7～100が好ましい。

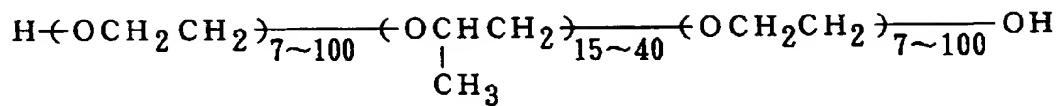
【0035】

これらの中でも好ましいものとしてはアミンオキシド類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類およびセグメント化ポリアルキレングリコール類で

あり、さらに好ましいものとしてはポリオキシエチルアミンオキシドおよび

【0036】

【化3】



【0037】

である。

【0038】

成形物を加熱焼成したとき着色を生じにくい点からは、炭素数3~4のポリ(オキシアルキレン)単位からなる疎水性セグメントとポリ(オキシエチレン)単位からなる親水性セグメントとを有する非イニオン性界面活性剤が好ましい。

【0039】

非イオン性界面活性剤における極性基としてはポリオキシエチレン部分、ポリオキシプロピレン部分、ポリオキシブチレン部分などである。

【0040】

カチオン性界面活性剤としては、たとえばポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート4級化合物、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどがあげられる。

【0041】

カチオン性界面活性剤における極性基としてはアンモニウム塩部分である。

【0042】

帯電防止性化合物とPTFE粒状粉末とを接觸させる方法としては、

- (1) PTFE粒状粉末を帯電防止性化合物の水溶液中に投入する方法、
- (2) PTFE粒状粉末に帯電防止性化合物の水溶液を噴霧する方法、
- (3) PTFE粒状粉末の造粒(整粒)後ただちに帯電防止性化合物を造粒槽に投入する方法などがある。これらのうち製造コストの点から(3)の方法が好ましい。

【0043】

かかる接触により帯電防止性化合物が P T F E 粒状粉末に付着する。この付着し残留している状態で、要すれば過剰の帯電防止性化合物水溶液を分離したのち、乾燥する。

【0044】

本発明では帯電防止性化合物を P T F E 粒状粉末に残留させる必要があるため、接触処理後水洗などの洗浄は特に必要としない。

【0045】

本発明の製法によれば、 P T F E 粒状粉末の本来の特性を損なわずに、実質的に乾燥時にも P T F E 粒状粉末の帯電を防止でき粉末流動性が損われず成形用金型への付着を防止できる。

【0046】

【実施例】

つぎに本発明の製法を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0047】

なお、実施例および比較例で評価した特性はつぎの測定法による。

【0048】

見かけ密度： J I S K 6891-5. 3 に準じて測定した。

【0049】

粉碎後の平均粒径（一次粒子の粒径）

ウェットシーブ法： J I S 標準ふるい 20 メッシュ（ふるい目の開き $840 \mu m$ ）、 250 メッシュ（ふるい目の開き $62 \mu m$ ）、 270 メッシュ（ふるい目の開き $53 \mu m$ ）、 325 メッシュ（ふるい目の開き $44 \mu m$ ）および 400 メッシュ（ふるい目の開き $37 \mu m$ ）が使用される。まず、 20 メッシュふるいを 250 メッシュふるいの上に重ねる。5 g の粉末試料を 20 メッシュふるいの上に乗せて、シャワー霧吹きを用いて約 3 リットル/ m^2 の割合で約 30 秒間、四塩化炭素を霧吹くことにより、下方ふるい上に注意深く洗い落とす。試料が完全に洗い落とされたら、上方ふるいを取り除き、下方ふるいをまんべんなく約 4 分

間霧吹く。その後、下方ふるいを空気乾燥し、このふるいの上に保留された乾燥粉末の重量を測定する。この一連の操作を 20 メッシュふるいと他の 3 つの小メッシュふるいの 1 つとを用いて各々新しい 5 g の粉末試料について繰り返す。累積百分率をうるために各ふるい上に保留される粉末の重量に 20 を掛け、つぎにこれらの数値を対数確率紙上にふるい目の開きに対してプロットする。これらの点を直線で結び、累積重量百分率値 50 (d₅₀) および 84 (d₃₄) に相当する粒径を読み取り、次式によってウェットシーブサイズ (d_{WS}) を計算して求める。

【0050】

【数1】

$$\log_e d_{WS} = \log_e d_{50} - \frac{1}{2} \left(\log_e \frac{d_{34}}{d_{50}} \right)^2$$

【0051】

流動性：特開平 3-259925 号公報記載の方法に準じて測定した。

【0052】

すなわち、測定装置としては、図 1 (特開平 3-259925 号公報記載の第 3 図に対応) に示されるごとく支持台 42 に中心線を一致させて支持した上下のホッパー 31 および 32 を用いる。上部ホッパー 31 は、入口 33 の直径 74 mm、出口 34 の直径 12 mm、入口 33 から出口 34 までの高さ 123 mm で、出口 34 に仕切板 35 があり、これによって中の粉末を保持したり落したりすることが適宜できる。下部ホッパー 32 は入口 36 の直径 76 mm、出口 37 の直径 12 mm、入口 36 から出口 37 までの高さ 120 mm で、上部ホッパーと同様出口 37 に仕切板 38 が設けられている。上部ホッパーと下部ホッパーとの距離は各仕切板の間が 15 cm となるように調節されている。なお図 1 中 39 および 40 はそれぞれ各ホッパーの出口カバーであり、41 は落下した粉末の受器である。

【0053】

流動性の測定は被測定粉末約 200 g を 23.5 ~ 24.5 ℃ に調温した室内に 4 時間以上放置し、10 メッシュ (目の開き 1680 ミクロン) でふるったの

ち、同温度で行なわれる。

【0054】

(I) まず、容量30ccのコップに丁度1杯の被測定粉末を上部ホッパー31へ入れたのち、ただちに仕切板35を引抜いて粉末を下部ホッパーへ落す。落ちないときは針金でつついで落す。粉末が下部ホッパー32に完全に落ちてから15±2秒間放置したのち下部ホッパーの仕切板38を引抜いて粉末が出口37から流れ落ちるかどうかを観察し、このとき8秒以内に全部流れ落ちたばあいを落ちたものと判定する。

【0055】

(II) 以上と同じ測定を3回くり返して落ちるかどうかをみ、3回のうち2回以上流れ落ちたばあいは流動性「良」と判定し、1回も落ちないばあいは流動性「不良」と判定する。3回のうち1回だけ流れ落ちたばあいは、さらに2回同じ測定を行ない、その2回とも落ちたばあいは結局その粉末の流動性は「良」と判定し、それ以外のばあいは流動性「不良」と判定する。

【0056】

(III) 以上の測定で流動性「良」と判定された粉末については、つぎの同じ容量30ccのコップ2杯の粉末を上部ホッパーへ入れて前述したところと同様にして測定を行ない、結果が流動性「良」とでたときは順次粉末の杯数を増加してゆき、「不良」となるまで続け、最高8杯まで測定する。各測定の際には、前回の測定で下部ホッパーから流出した粉末を再使用してもよい。

【0057】

(IV) 以上の測定でPTFE粉末は使用量が多いほど流れ落ちにくくなる。

【0058】

そこで流動性「不良」となったときの杯数から1を引いた数をもってその粉末の「流動性」と定める。

【0059】

粒状粉末の平均粒径および粒度分布：上から順に10、20、32、48、60および80メッシュ（インチメッシュ）の標準ふるいを重ね、10メッシュふるい上にPTFE粒状粉末をのせ、ふるいを振動させて下方へ順次細かいPTFE

粒状粉末粒子を落下させ、各ふるい上に残留した P T F E 粒状粉末の割合を%で求めたのち、対数確率紙上に各ふるいの目の開き（横軸）に対して残留割合の累積パーセント（縦軸）を目盛り、これらの点を直線で結び、この直線上で割合が 50%となる粒径を求め、この値を平均粒径とする。また、10メッシュ、20メッシュ、32メッシュ、48メッシュ、60メッシュおよび80メッシュのふるいにそれぞれ残存する粒状粉末の重量%を粒度分布Aとする。

【0060】

帶電量：イオン システムズ社 (I o n s y s t e m s , I n c .) 製ハンディ静電測定器 S F M 7 7 5 を用いて測定した。

【0061】

引張強度（以下、T Sともいう）および伸び（以下、E Lともいう）：内径100 mmの金型に25 gの粉末を充填し、約30秒間かけて最終圧力が約300 kg/cm²となるまで徐々に圧力を加え、さらに2分間その圧力に保ち予備成形体をつくる。金型から予備成形体を取り出し、365℃に保持してある電気炉へこの予備成形体を入れ、3時間焼成後、取り出して焼成体をうる。この焼成体からJ I S ダンベル3号で試験片を打ち抜き、J I S K 6891-58に準拠して、総荷重500 kgのオートグラフを用い、引張速度200 mm/分で引張り、破断時の応力と伸びを測定する。

【0062】

白色度（Z値）：造粒粉末200 gを、直径50 mmの金型に充填し、成形圧力300 kg/cm²で5分間保持し、えられた予備成形品（直径約50 mm、厚さ50 mm）を室温から50℃/hrの昇温速度で365℃まで昇温し、365℃で5.5時間保持した後、50℃/hrで冷却した成形品を、端から約25 mm（中心部分）のところで、旋盤で横割りし、切り出した部分の中心部のZ値を国際照明委員会の定めるXYZ系のZ値測定法に基づいて測定した。

【0063】

実施例 1～4

コーン翼を備えた200リットル造粒槽にイオン交換水を120～150リットル仕込み20～28℃に温度調節する。平均粒径34 μmに粉碎された懸濁重

合法でえられた P T F E 粉末（ダイキン工業（株）製のポリフロン T F E モールディングパウダーM-12。T F E の単独重合体）30kgを造粒槽に仕込む。ついでコーン翼を400 r p mで回転させ、2~3分後、有機液体として C H₂C₁₂を19.1kg添加する。引き続き5分間400 r p mで搅拌し有機液体と P T F E 粉末をなじませたのち、造粒槽の内容物を槽外のラインミキサーに通し外部循環を10分間行なう。造粒槽内を15分間かけて37~38℃に昇温し、その温度で60分間維持して有機液体を留去して P T F E 粒状粉末をうる。えられた P T F E 粒状粉末の物性と該粉末から成形した成形品の物性を前記の方法で調べた。結果を表1に示す。

【0064】

この P T F E 粒状粉末についてつぎの低帶電化処理を行なう。

【0065】

前記 P T F E 粒状粉末の水性分散液に、表1に示す濃度（P T F E 粒状粉末に対する濃度）になるよう5%界面活性剤水溶液を添加し、5分間搅拌する。

【0066】

搅拌停止後150メッシュの篩を用い粒状粉末を水と分離し、分取した粒状粉末を水洗せずに箱型熱風循環式乾燥機を用い165℃で20時間かけて乾燥して、本発明の低帶電化処理 P T F E 粒状粉末をうる。

【0067】

この低帶電化処理 P T F E 粒状粉末の物性と該粉末から成形した成形品の物性を前記の方法で調べた。結果を表1に示す。

【0068】

表1に示す界面活性剤はつぎのものである。

【0069】

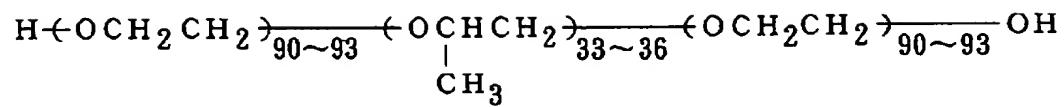
D S - 1 0 1 : パーフルオロオクタン酸アンモニウム。ダイキン工業（株）製のアニオン性界面活性剤。

【0070】

プロノン#208: つぎの式で示される日本油脂（株）製の非イオン性界面活性剤。

【0071】

【化4】



【0072】

【表1】

表 1

低 温 带 电 化 条 件 处 理	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4	
	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
界面活性剤の種類	-	DS-101	-	DS-101	-	プロノン # 208	-	プロノン # 208
界面活性剤の濃度 (重量%対PTFE粒状粉末)	-	0.05	-	0.1	-	0.025	-	0.05
見かけ密度 (g/cm ³)	0.83	0.83	0.82	0.82	0.85	0.85	0.83	0.83
流动性	8.0	7.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
導電量 (V)	320.0	20.0	330.0	7.0	300.0	3.0	310.0	0.0
粒度分布 (重量%)	100n	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
粒度分布 (重量%)	200n	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
粒度分布 (重量%)	320n	4.0	4.4	5.0	5.4	6.6	6.7	4.1
粒度分布 (重量%)	480n	54.4	54.7	48.2	48.0	53.3	53.4	50.1
粒度分布 (重量%)	600n	21.8	20.5	17.8	17.6	16.5	16.2	18.0
粒度分布 (重量%)	800n	16.2	15.6	23.5	23.1	17.5	17.4	20.1
平均粒径 (μm)	80 pass	3.6	4.8	5.5	5.9	6.1	6.3	7.7
成形品物性	TS (kg/cm ² G)	340	330	310	310	340	340	310
EL (%)	EL (%)	430	390	400	400	390	400	400
白色度 (Z値)	110.1	110.1	110.0	110.0	111.0	111.0	111.1	111.1

【0073】

実施例5

粉碎後の平均粒径が $25\text{ }\mu\text{m}$ のPTFE粉末（ダイキン工業（株）製のポリフロンTFEモールディングパウダーM-111：変性PTFE）9.90kg（ドライ基準）と予めアミノシランカップリング剤で撥水処理されたガラス纖維（平均直径 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、平均纖維長 $80\text{ }\mu\text{m}$ ）1.10kgとを内容量75リットルのヘンシェルミキサーを用いて予備混合する。

【0074】

内容量10リットルの造粒槽にイオン交換水6リットルを入れ、さらに前記予備混合してえられたPTFE粉末とガラス纖維の混合物2kgを入れる。これに塩化メチレン（水と液-液界面を形成する有機液体）1200mlを添加し、コーン翼を用いて 800 rpm での攪拌下、 $25\pm2^\circ\text{C}$ で5分間造粒する。

【0075】

さらに、 100ϕ のディスパー翼を用いて 2000 rpm で2分間攪拌を続ける。

【0076】

つぎに、コーン翼を用いて 800 rpm での攪拌下、 $25\pm2^\circ\text{C}$ で10分間整粒したのち、槽内温度を20分間かけて 38°C まで昇温し、PTFE粒状粉末をうる。えられたPTFE粒状粉末の物性と該粉末から成形した成形品の物性を前記の方法で調べた。結果を表2に示す。

【0077】

このPTFE粒状粉末についてつぎの低帶電化処理を行なう。

【0078】

前記PTFE粒状粉末の水性分散液に非イオン性界面活性剤であるプロノン#208の5%水溶液を表1に示す濃度となるよう添加し、 400 rpm で5分間攪拌する。攪拌を停止したのち、150メッシュの篩を用いて分離し、分取した粒状粉末を水洗せずに箱型熱風循環式乾燥機を用い 165°C で16時間かけて乾燥して、フィラー入りの低帶電化処理PTFE粒状粉末をうる。

【0079】

この低帶電化処理 P T F E 粒状粉末の物性と該粉末から成形した成形品の物性を前記の方法で調べた。結果を表 2 に示す。

【0080】

実施例 6

粉碎後の平均粒径が $25 \mu\text{m}$ の変性 P T F E 粉末（ダイキン工業（株）製のポリフロン T F E モールディングパウダー M-111）9.90 kg（ドライ基準）と全芳香族ポリエスチル樹脂粉末（住友化学工業（株）製のエコノール。微粉碎品。平均粒径 $30 \sim 40 \mu\text{m}$ ）1.10 kg とを内容量 7.5 リットルのヘンセルミキサーを用いて予備混合する。

【0081】

内容量 1.0 リットルの造粒槽にイオン交換水 6 リットルを入れ、さらに前記予備混合してえられた P T F E 粉末とエコノールの混合物 2 kg を入れる。これに塩化メチレン（水と液-液界面を形成する有機液体）1200 ml を添加し、コーン翼を用いて 800 rpm の搅拌下、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ で 5 分間造粒する。

【0082】

さらに、100 φ のディスパー翼を用いて 2000 rpm で 2 分間搅拌を続ける。

【0083】

つぎに、コーン翼を用いて 800 rpm の搅拌下、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ で 10 分間整粒したのち、槽内温度を 20 分間かけて 38°C まで昇温し、P T F E 粒状粉末をうる。えられた P T F E 粒状粉末の物性と該粉末から成形した成形品の物性を前記の方法で調べた。結果を表 2 に示す。

【0084】

この P T F E 粒状粉末についてつぎの低帶電化処理を行なう。

【0085】

前記 P T F E 粒状粉末の水性分散液にアニオン性界面活性剤であるテトラデセングルホン酸ナトリウム（S O S）の 5% 水溶液を表 1 に示す濃度となるよう添加し、400 rpm で 5 分間搅拌する。搅拌を停止したのち、150 メッシュの

篩を用いて分離し、分取した粒状粉末を水洗せずに箱型熱風循環式乾燥機を用い
165℃で16時間かけて乾燥して、フィラー入りの低帯電化処理PTFE粒状
粉末をうる。

【0086】

この低帯電化処理PTFE粒状粉末の物性と該粉末から成形した成形品の物性
を前記の方法で調べた。結果を表2に示す。

【0087】

【表2】

表 2

		実施例5		実施例6	
		処理前	処理後	処理前	処理後
低帯電化処理	界面活性剤の種類	-	プロノン # 208	-	SOS
	界面活性剤の濃度 (重量%対PTFE粒状粉末)	-	0.025	-	0.025
粒状粉末物性	見かけ密度 (g/cm ³)	0.76	0.76	0.70	0.70
	流動性	8.0	8.0	8.0	8.0
	帯電量 (V)	120.0	0.0	220.0	0.0
	10on	0.0	0.0	0.0	0.0
	20on	5.8	6.0	16.3	16.4
	32on	47.9	49.7	32.5	32.9
	48on	39.7	39.6	30.0	29.7
	60on	5.1	3.4	9.7	9.6
	80on	1.1	1.0	8.0	7.8
成形品物性	80pass	0.4	0.4	2.5	2.6
	平均粒径 (μm)	540	540	500	500
成形品物性	TS (kg/cm ² G)	160	160	160	1190
	EL (%)	328	328	300	3
	白色度 (Z値)	96.7	96.7	-	111.1

【0088】

【発明の効果】

本発明の製法によれば、乾燥時にも帯電を抑制でき、輸送や成形時の粉末流動

特性を良好に維持できる。

【図面の簡単な説明】

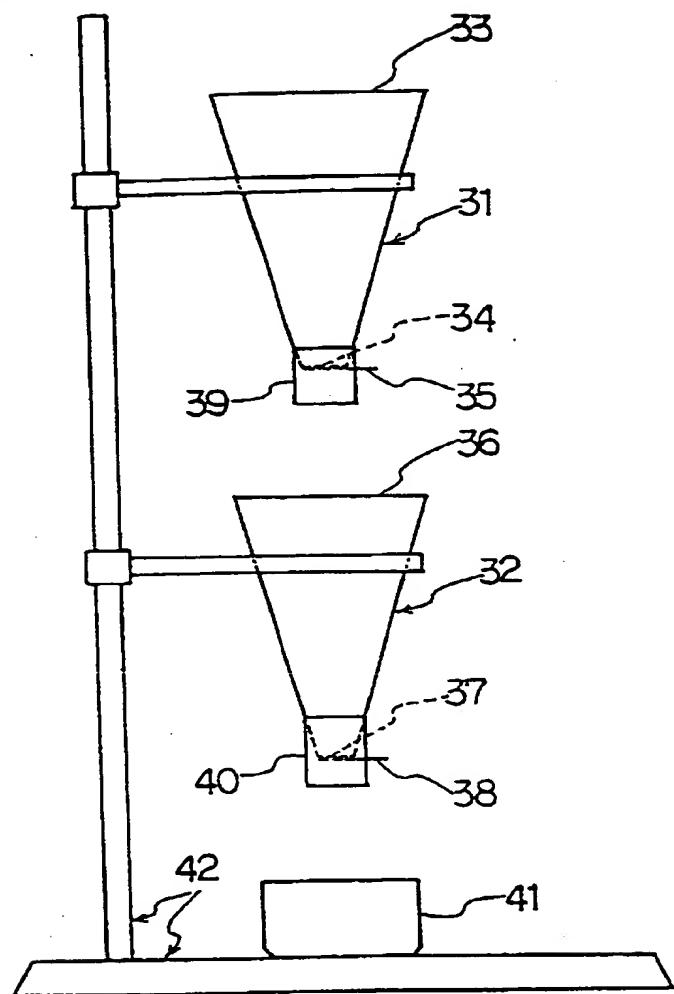
【図1】

実施例における粉末流動性の測定に用いた装置の概略縦断面図である。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 乾燥時にも帶電性の低いP T F E 粒状粉末を提供する。

【解決手段】 実質的に乾燥時に帶電防止能を有する極性基含有有機化合物をポリテトラフルオロエチレン粒状粉末と接触させたのち、該粒状粉末に極性基含有有機化合物を残留させたまま乾燥する低帶電性ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002853
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田セ
ンタービル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区谷町2丁目2番22号 NSビ
ル 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区谷町2-2-22 NSビル7
階 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】 佐木 啓二

出願人履歴情報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社